

DERWENT-ACC-NO: 1983-23058K

DERWENT-WEEK: 198310

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Tri:metallic catalyst for reforming, etc. - contains a platinum group metal, indium, and manganese, molybdenum or technetium on e.g. alumina

INVENTOR: FRANCK, J P; MIQUEL, J

PATENT-ASSIGNEE: SOC FR PROD CATALYSE[SFPC]

PRIORITY-DATA: 1981FR-0014050 (July 16, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
FR 2509629 A	January 21, 1983	N/A	017	N/A

INT-CL (IPC): B01J023/80, C07C004/12, C07C005/22, C07C015/02, C10G035/08, C10G049/06

ABSTRACTED-PUB-NO: FR 2509629A

BASIC-ABSTRACT:

A catalyst comprises (in wt.% w.r.t. the support): 0.05-0.6 (esp. 0.1-0.5) wt.% of a noble metal of the Pt family; 0.05-4 (esp. 0.2-0.8) In; 0.005-3 of one or more of Mn, Mo and Tc (esp. 0.2-0.5 of Mn and/or Tc); 0.1-15 of a halogen; and a support. Also claimed is the use of the catalyst in isomerisation of aromatics and paraffins, hydrocracking, hydrodealkylation and steam dealkylation of aromatics, and esp. in reforming and aromatics prodn. from gasolines. The catalyst is pref. used as a moving bed.

Catalyst activity and life are increased. Under the severe conditions of reforming to high -octane gasoline (min. index 102, clear), hydrogenolysis is reduced.

TITLE-TERMS: TRI METALLIC CATALYST REFORM CONTAIN PLATINUM GROUP METAL INDIUM MANGANESE MOLYBDENUM TECHNETIUM ALUMINA

ADDL-INDEXING-TERMS:

PLATINUM@ MANGANESE@ MOLYBDENUM@

DERWENT-CLASS: H04 J04

CPI-CODES: H04-C02; H04-E01; H04-F02; J04-E01; J04-E04; N02-E; N03-D; N03-E;
N03-G; N04-D;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1983-022529

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 509 629

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 14050

(54) Nouveaux catalyseurs de conversion d'hydrocarbures.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 01 J 23/80; C 07 C 4/12, 5/22, 15/02;
C 10 G 35/085, 49/08.

(22) Date de dépôt..... 16 juillet 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 21-1-1983.

(71) Déposant : SOCIETE FRANÇAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE. — FR.

(72) Invention de : Jean-Pierre Franck et Jean Miquel.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Institut Français du Pétrole,
4, av. de Bois-Préau, 92506 Rueil-Malmaison.

I

L'invention concerne des nouveaux catalyseurs de conversion d'hydrocarbures.

Ces catalyseurs renferment un support, un métal noble de la famille du platine, de l'indium, au moins un métal choisi parmi le manganèse et le technétium et un halogène ou un composé halogéné.

Ils s'utilisent en particulier pour un procédé de reformage (ou reforming) catalytique ainsi que pour un procédé catalytique de fabrication d'hydrocarbures aromatiques, procédés effectués par exemple à une température comprise entre 430 et 600 °C, sous une pression absolue comprise entre 0,1 et 3,5 MPa, avec une vitesse horaire comprise entre 0,1 et 10 volumes de charge liquide par volume de catalyseur, le rapport molaire hydrogène/hydrocarbures étant compris entre 1 et 20. Les catalyseurs selon l'invention permettent notamment d'effectuer ces deux procédés dans des conditions sévères. Ainsi l'utilisation des nouveaux catalyseurs s'applique :

- aux réactions de reformage en vue d'obtenir une essence d'indice d'octane clair supérieur ou égal à 102. Les conditions sévères des réactions d'hydroreforming ou hydroreformage catalytique sont plus particulièrement les suivantes : la température moyenne est comprise entre, environ 510 et 580 °C, la pression est comprise entre, environ 0,5 et 1,8 MPa, de préférence 0,6 et 1,3 MPa, la vitesse horaire est comprise entre 1 et 10 volumes de charge liquide par volume de catalyseur et le taux de recyclage est compris entre 6 et 10 moles d'hydrogène par mole de charge. La charge est généralement un naphta distillant entre environ 60 °C et environ 220 °C, en particulier un naphta de distillation directe,

- aux réactions de production d'hydrocarbures aromatiques à partir d'essences insaturées ou non (pour la production de benzène, de toluène, et de xylènes). Si la charge est insaturée, c'est à dire si elle contient des dioléfines et des monoooléfines, elle devra d'abord en être débarrassée par hydrogénéation sélective ou totale. Ensuite, la charge éventuellement débarrassée par hydrogénéation de sensiblement toutes ses dioléfines et monoooléfines, lorsqu'elle en contient, est soumise à un traitement à l'hydrogène, en présence d'un catalyseur, à une température

comprise entre environ 530 et 600 °C, sous une pression comprise entre 0,1 et 1,3 MPa, le débit volumétrique horaire de charge liquide étant de l'ordre de 1 à 10 fois le volume du catalyseur, le rapport molaire hydrogène/hydrocarbures étant de l'ordre de 6 à 20. La charge peut

5 être constituée d'essences de pyrolyse, de cracking, en particulier de steam-cracking, ou de reforming catalytique, ou être encore constituée d'hydrocarbures naphténiques capablés par déshydrogénéation de se transformer en hydrocarbures aromatiques.

Les catalyseurs selon l'invention conviennent aussi pour les

10 réactions d'hydrocraquage qui sont généralement effectuées à une température comprise entre environ 260 et 530 °C et sous une pression comprise entre environ 0,8 et 25 MPa. Les conditions de conversion comprennent une vitesse spatiale horaire du liquide, ou VSHL, ou volume par heure de charge liquide à 15 °C par volume de catalyseur, d'environ 0,1 à 10,0

15 ayant de préférence une limite supérieure de 4,0 environ et un débit de circulation d'hydrogène d'environ 1 à 20 moles/mole de charge.

Les catalyseurs de l'invention conviennent également pour les réactions d'isomérisation d'hydrocarbures aromatiques (xylènes par exemple) réactions qui sont généralement effectuées à une température

20 comprise entre environ 200 et 600 °C, sous une pression comprise entre environ 0,005 et 7 MPa, le débit volumétrique horaire étant compris entre 0,1 et 10 fois le volume de catalyseur.

Les catalyseurs de l'invention conviennent encore pour les isomérisations en atmosphère d'hydrogène des hydrocarbures saturés comportant 4 à 7 atomes de carbone, à une température comprise entre 50 et 250 °C, par exemple 100 - 200 °C. On opère de préférence sous une pression de 0,5 à 10 MPa avec une vitesse spatiale de 0,2 à 10 litres de charge par litre de catalyseur et par heure. Le rapport molaire H₂/hydrocarbures est compris, par exemple, entre 0,01:1 et 20:1.

30 Les catalyseurs de l'invention conviennent également pour les réactions d'hydrodéalkylation d'hydrocarbures aromatiques ou de déalkylation à la vapeur d'eau d'hydrocarbures aromatiques, ces réactions étant effectuées dans les conditions opératoires connues, généralement entre 300 et 600 °C, pour fabriquer par exemple du benzène à partir de

toluène ou à partir d'autres alkylbenzènes.

Les catalyseurs peuvent être utilisés en lit mobile, notamment pour les réactions de reformage et de production d'hydrocarbures aromatiques, réactions pour lesquelles un procédé préféré consiste à utiliser plusieurs réacteurs à lit mobile.

La charge circule successivement dans chaque réacteur ou zone de réaction suivant un écoulement axial ou radial (radial signifiant un écoulement du centre vers la périphérie ou de la périphérie vers le centre). Les zones de réaction sont disposées en série, par exemple 10 côte-à-côte ou superposées. De préférence, on utilise des zones de réaction placées côte-à-côte. La charge s'écoule successivement à travers chacune de ces zones de réaction, avec chauffage intermédiaire de la charge entre les zones de réactions ; le catalyseur frais est introduit en haut de la première zone de réaction où est introduite la charge 15 fraîche ; il s'écoule ensuite progressivement de haut en bas de cette zone d'où il est soutiré progressivement par le bas, et par tout moyen approprié (lift en particulier dans le cas de réacteurs disposés côte-à-côte), il est transporté en haut de la zone de réaction suivante dans laquelle il s'écoule progressivement également de haut en bas, et ainsi 20 de suite jusqu'à la dernière zone de réaction en bas de laquelle le catalyseur est également soutiré progressivement puis envoyé dans une zone de régénération. À la sortie de la zone de régénération, le catalyseur est réintroduit progressivement dans le haut de la première zone de réaction. Les divers soutirages de catalyseur sont effectués comme indiqué 25 ci-dessus "progressivement", c'est à dire soit périodiquement, soit en continu. Les soutirages, en continu, sont préférés aux soutirages périodiques.

On connaît de longue date des catalyseurs renfermant un métal de la famille du platine déposé sur un support. Mais malgré les nombreux 30 perfectionnements apportés depuis à ces catalyseurs, par exemple par incorporation de un, de deux et même de trois autres métaux choisis parmi les groupes les plus divers de la classification périodique des éléments, on s'efforce toujours aujourd'hui de rechercher de nouveaux catalyseurs qui d'une part, donneraient des rendements encore meilleurs 35 que ceux obtenus jusqu'à présent et qui d'autre part, possèderaient

également une durée de vie plus longue que celle des catalyseurs connus. En outre, on s'efforce d'améliorer les propriétés mécaniques de ces catalyseurs pour permettre notamment leur utilisation en lit mobile, sous forme d'agglomérés, par exemple en billes ou extrudés, de taille

5 appréciable, de manière à laisser un passage relativement facile aux réactifs gazeux. L'usure de ces catalyseurs se traduit par la formation de grains beaucoup plus fins qui obstruent progressivement l'espace libre et obligent à accroître la pression d'entrée des réactifs ou même à interrompre l'opération.

10 On a maintenant découvert qu'en opérant en présence de catalyseurs très spécifiques, ces catalyseurs spécifiques possèdent une activité, mais surtout une durée de vie accrue, par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur.

Le catalyseur spécifique utilisé dans la présente invention
 15 renferme un support, un métal noble de la famille du platine, de l'indium et un métal choisi parmi le manganèse et le technétium et un halogène, par exemple le chlore ou le fluor. Les métaux nobles préférés de la famille du platine sont le platine, le rhodium et l'iridium. Le troisième métal préféré est le manganèse.

20 Le catalyseur selon l'invention, renferme en poids par rapport au support (a) 0,05 à 0,6 % et plus particulièrement 0,1 à 0,5 % de métal noble de la famille du platine, (b) 0,05 à 4 %, de préférence 0,07 à 2,5% et plus particulièrement 0,2 à 0,8 % d'indium, (c) 0,005 à 3 %, de préférence 0,07 à 2 % et plus particulièrement 0,2 à 0,5 % 25 de manganèse et/ou de technétium et (d) 0,1 à 15 % en poids, par rapport au support, d'un halogène, par exemple le chlore ou le fluor.

Les supports sont généralement choisis parmi les oxydes des métaux des groupes II, III et/ou IV de la classification périodique des éléments, tels que par exemple, les oxydes de magnésium, d'aluminium, 30 de titane, de zirconium, de thorium ou de silicium, pris seuls ou en mélange entre eux ou avec des oxydes d'autres éléments de la classification périodique, tels que par exemple le bore et/ou l'antimoine. On peut aussi utiliser du charbon. On peut également utiliser des zéolithes ou tamis moléculaires de type X et Y, ou de type mordénite,

faujasite ou de type ZMS-5, ZMS-4, ZMS-8, etc... ainsi que les mélanges d'oxydes de métaux des groupes II, III et/ou IV avec du matériel zéolithique.

Pour les réactions de reformage ou de production d'hydrocarbures aromatiques et pour les réactions d'isomérisation d'hydrocarbures paraffiniques ou aromatiques, le support préféré est l'alumine ; la surface spécifique de l'alumine peut avantageusement être comprise entre 50 et 600 m² par gramme, de préférence entre 150 et 400 m²/g.

Le catalyseur peut être préparé selon les méthodes classiques
 10 consistant à imprégner le support au moyen de solutions de composés des métaux que l'on désire introduire. On utilise soit une solution commune de ces métaux, soit des solutions distinctes pour chaque métal.
 Quand on utilise plusieurs solutions, on peut procéder à des séchages et/ou calcinations intermédiaires. On termine habituellement par une
 15 calcination par exemple entre environ 500 et 1000 °C, de préférence en présence d'oxygène libre, par exemple en effectuant un balayage d'air.

Comme exemple de composés de métaux entrant dans la composition du catalyseur, on peut mentionner par exemple les nitrates, les
 20 chlorures, les bromures, les fluorures, les sulfates, les sels d'ammonium ou les acétates de ces métaux ou encore tout autre sel ou oxyde de ces métaux soluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique ou tout autre solvant approprié .

L'halogène du catalyseur peut provenir de l'un des halogénures de métaux, si on introduit le métal au moyen d'un des halogénures, ou être introduit sous forme d'acide chlorhydrique ou d'acide fluorhydrique, de chlorure d'ammonium, de fluorure d'ammonium, de chlore gazeux, ou d'halogénure d'hydrocarbure, par exemple CCl₄, CH₂Cl₂ ou CH₃Cl etc...

30 Une méthode de préparation consiste par exemple à imprégner le support au moyen d'une solution aqueuse par exemple de nitrate

d'indium, ou tout autre composé contenant cet élément, sécher vers 120°C et calciner sous air quelques heures à température comprise entre 500 et 1000° C ; ensuite suivra une deuxième imprégnation au moyen d'une solution renfermant le métal et la famille du platine et le métal choisi parmi le manganèse et technétium.

Une autre méthode consiste par exemple à imprégner le support au moyen d'une solution renfermant à la fois les trois constituants du catalyseur.

Une autre méthode encore, consiste à introduire les promoteurs choisis en effectuant autant d'imprégnation successives qu'il y a de constituants dans le catalyseur.

Une application importante de l'invention est la production d'une essence de très haut indice d'octane qui oblige à opérer dans des conditions très sévères que supportent difficilement les catalyseurs utilisés jusqu'à aujourd'hui. L'utilisation de catalyseurs bimétalliques a cependant apporté une nette amélioration. De nombreuses tentatives d'associations de métaux ont été réalisées et l'on a vu des compositions catalytiques renfermant jusqu'à 4 et même 5 métaux. Ces compositions ont certes apporté une amélioration mais généralement, si les promoteurs utilisés apportent de bonnes caractéristiques de stabilité, ils apportent malheureusement aussi, surtout s'il s'agit de métaux nobles de la famille du platine, une certaine tendance à l'hydrogénolyse, ce qui conduit en définitive à une diminution des rendements et à un raccourcissement de la durée du cycle et du nombre possible de cycles, c'est à dire une diminution de la durée de vie du catalyseur.

Or, l'utilisation simultanée d'indium et de manganèse (ou de technétium) conjointement avec un métal noble de la famille du platine, atténue très nettement cet état de chose en diminuant nettement cette tendance hydrogénolysante, et l'on a constaté que les bienfaits apportés par chacun des trois métaux sont optimaux dans le cas des conditions opératoires sévères, en particulier sous des pressions faibles, des températures élevées et des durées d'opération longues.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1.

En vue d'obtenir une essence ayant un nombre d'octane clear 5 (ou clair) égal à 103, on se propose de traiter un naphta ayant les caractéristiques suivantes :

	- distillation A.S.T.M.	80 - 160 °C
	- composition :	
10	. hydrocarbures aromatiques	7 % en poids
	. hydrocarbures naphténiques	27 % en poids
	. hydrocarbures paraffiniques	66 % en poids
	- nombre d'octane "clear research"	environ 37
	- poids moléculaire moyen	110
	- densité à 20 °C	0,782

15 Ce naphta passe avec de l'hydrogène recyclé sur deux catalyseurs A et B renfermant 0,4 % de platine et 0,5 % d'indium en poids par rapport au support qui est une alumine ayant une surface spécifique de 240 m²/g et un volume poreux de 0,57 cm³/g ; la teneur en chlore des catalyseurs A et B est 1,12 %. Le catalyseur A renferme en outre, 20 0,3 % de manganèse et le catalyseur B renferme en outre, 0,3 % de technétium (en poids par rapport au support).

Les catalyseurs A et B ont été préparés en ajoutant à 100 g d'alumine, 100 cm³ d'une solution aqueuse contenant :

1,90 g de ClH concentré (d = 1,19)

25 20 g d'une solution aqueuse d'acide chloroplatinique à 2 % en poids de platine

1,7 g de nitrate d'indium pentahydraté

et 1,37 g de nitrate de manganèse tétrahydraté pour le catalyseur A

ou 30 cc d'une solution aqueuse renfermant 1,15 g de $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_4$ pour le catalyseur B.

On laisse en contact 6 heures, on essore, et sèche 2 heures à 100 °C puis on calcine à 530 °C à l'air sec (séchage de l'air par de l'alumine activée). Puis on réduit sous courant d'hydrogène sec (alumine activée) pendant 2 heures à 460 °C. Les catalyseurs A et B obtenus contiennent :

0,4 % de platine

0,5 % d'indium

10 0,3 % de manganèse (catalyseur A) ou 0,3 % de technétium (catalyseur B)

1,12 % de chlore.

Les catalyseurs A et B obtenus ont une surface spécifique de 230 m^2/g et un volume poreux de 0,54 cm^3/g .

15 On opère en continu, en lit mobile, dans 3 réacteurs de volumes sensiblement identiques.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- pression : 1 MPa
- température : 530 °C
20 - rapport molaire $\text{H}_2/\text{hydrocarbures} : 8$
- poids de naphta/poids de catalyseur/heure : 1,65

On opère également en présence de divers catalyseurs de l'art antérieur non selon l'invention comportant 1,2 ou 3 éléments métalliques. Tous les catalyseurs renferment 1,12 % de chlore.

25 Le tableau I indique au bout de 200 heures le rendement obtenu en C_5^+ et le pourcentage d'hydrogène contenu dans le gaz de recyclage.

Les résultats obtenus dans cet exemple 1, avec les catalyseurs selon l'invention peuvent être maintenus au cours du temps, c'est à dire sur de très longues périodes de plusieurs mois par exemple, en opérant comme indiqué, c'est à dire en continu, dans le système à 3 réacteurs à 5 lit mobile, le catalyseur étant soutiré par exemple en continu, à une vitesse réglée de façon à ce que tout le lit catalytique du réacteur soit renouvelé progressivement par du catalyseur frais par exemple en 500 heures environ.

Tableau I.

10	Cata-ly-seur	Métal % par rapport au support du catalyseur			Rendement C ₅ ⁺ (poids)	Gaz recyclage % H ₂ (molaire)
15	A	0,4 platine	0,5 indium	0,3 manganèse	80,2	79,7
	F	0,4 platine	-	-	73,4	72,9
20	C	0,4 platine	0,5 indium	-	75,5	75,2
	D	0,4 platine	-	0,3 manganèse	77,9	77,6
25	B	0,4 platine	0,5 indium	0,3 technétium	80,1	79,8
	E	0,4 platine	-	0,3 technétium	74,9	74,5
30	G	0,4 platine	0,2 iridium	0,3 manganèse	79,7	78,3
	H	0,4 platine	0,08 iridium	0,3 manganèse	79,7	78,4
35	I	0,4 platine	0,2 iridium	0,3 technétium	79,3	78,8
	J	0,4 platine	0,08 iridium	0,3 technétium	79,3	78,8
	K	0,4 platine	0,08 iridium	-	75,2	74,9

Exemple 2.

On a répété l'exemple 1 avec des catalyseurs contenant du platine, de l'indium, du manganèse ou du technétium et l'on a fait varier 40 les teneurs en indium, manganèse ou technétium. Les teneurs en métaux et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II. Tous ces catalyseurs renferment 1,12 % de chlore.

TABLEAU II

	Cata- ly- seur	Métal % par rapport au support du catalyseur			Rendement C_5^+ (poids)	Gaz recy- CLAGE % H ₂ (molaire)
5	A ₁	0,4 platine	0,5 indium	0,003 manganèse	75,5	75,2
10	A ₂	0,4 platine	0,5 indium	0,02 manganèse	79,8	78,5
	A ₃	0,4 platine	0,5 indium	0,10 manganèse	80,0	79,4
15	A	0,4 platine	0,5 indium	0,3 manganèse	80,2	79,7
	A ₄	0,4 platine	0,5 indium	1,0 manganèse	79,9	79,4
	A ₅	0,4 platine	0,5 indium	2,5 manganèse	79,8	78,5
20	A ₆	0,4 Platine	0,5 indium	4 manganèse	74,8	74,9
	B ₁	0,4 Platine	0,5 indium	0,003 technétium	75,5	75,2
	B ₂	0,4 platine	0,5 indium	0,02 technétium	79,4	78,9
25	B ₃	0,4 platine	0,5 indium	0,10 technétium	79,6	79,5
	B	0,4 platine	0,5 indium	0,3 technétium	80,1	79,8
30	B ₄	0,4 platine	0,5 indium	1,0 technétium	79,7	79,5
	B ₅	0,4 platine	0,5 indium	2,5 technétium	79,4	79,1
	B ₆	0,4 platine	0,5 indium	4 technétium	74,6	75,0
35	P ₁	0,4 platine	0,04 indium	0,3 manganèse	77,9	77,6
	P ₂	0,4 platine	0,04 indium	0,3 technétium	74,9	74,5
40	P ₃	0,4 platine	0,06 indium	0,3 manganèse	79,8	78,5
	P ₄	0,4 platine	0,06 indium	0,3 technétium	79,5	78,9
	P ₅	0,4 platine	0,30 indium	0,3 manganèse	80,0	79,2
45	P ₆	0,4 platine	0,30 indium	0,3 technétium	79,9	79,6
	P ₇	0,4 platine	3 indium	0,3 manganèse	80,0	79,3
50	P ₈	0,4 platine	3 indium	0,3 technétium	79,9	79,6

Exemple 3.

Les catalyseurs A et B préparés dans l'exemple 1 sont utilisés dans un procédé de production d'hydrocarbures aromatiques.

On fait passer sur ces deux catalyseurs, avec de l'hydrogène, 5 une charge de composition pondérale suivante :

	- isopentane + n.pentane	1,59 %
	- isohexanes + n.hexane	24,22 %
	- isoheptanes + n.heptane	42,55 %
	- cyclopentane	0,13 %
10	- méthylcyclopentane	6,72 %
	- cyclohexane	5,50 %
	- Σ naphtènes en C ₇	15,81 %
	- Σ naphtènes en C ₈	0,14 %
15	- benzène	1,68 %
	- toluène	1,66 %
		<hr/>
		100

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- pression : 1 MPa
- 20 - température : 550 °C
- débit horaire de charge liquide : 3 fois le volume du catalyseur
- rapport molaire hydrogène/charge : 6

Les résultats sont présentés dans le tableau III où l'on indique en fonction de l'âge du catalyseur, les teneurs pondérales en 25 benzène, toluène, benzène + toluène, rapportées à la charge initiale, ainsi que le rendement pondéral C₅⁺.

Tableau III.

5	Cata-lyseur	Composition pondérale du produit	Age du catalyseur en heures	30 heures	200 heures	400 heures
10	A	- Benzène		27,3 %	26,8 %	26,3 %
		- Toluène		35,5 %	35,2 %	34,7 %
		- Benzène + toluène		62,8 %	62,0 %	61,0 %
		- Rendement pondéral C ₅ ⁺		71,9 %	72,3 %	73,0 %
15	B	- Benzène		27,6 %	27,3 %	26,9 %
		- Toluène		34,6 %	34,4 %	33,9 %
		- Benzène + toluène		62,2 %	61,7 %	60,8 %
		- Rendement pondéral C ₅ ⁺		70,7 %	71,0 %	71,6 %

Exemple 4.

20 Cet exemple concerne l'emploi du catalyseur A de l'exemple 1 pour l'hydrocraquage d'une coupe distillant entre 330 et 610 °C, obtenue par hydrotraiteme nt d'un distillat sous vide (400 - 650 °C) de pétrole brut. Cette coupe présente les caractéristiques suivantes :

- d₄¹⁵ : 0,870
- azote : 5 ppm

Les conditions de réaction sont les suivantes :

- 25
- température : 380 °C
 - pression totale : 12 MPa
 - vitesse (vol./vol./heure) : 1
 - débit d'hydrogène (vol./vol. d'hydrocarbures) : 1000

La conversion en C₁ - C₂ est égale à 0,30 %.

30 On obtient un effluent constitué de :

- fraction C₃ - 160 °C, 23,7 % du poids de la charge,

- fraction 160 - 340 °C, 48,0 % du poids de la charge,
- fraction supérieure à 340 °C, 28,3% du poids de la charge.

La fraction 160 - 340 °C constitue un excellent carburant "Diesel" :

- 5 - indice "Diesel" : 73
 - point de trouble, inférieur à - 30 °C,
 - point de congélation, inférieur à - 63 °C.

Exemple 5.

Cet exemple concerne l'emploi de catalyseurs selon l'invention pour les réactions d'isomérisation d'hydrocarbures saturés.

Dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable, on dispose en lit fixe, 100 g du catalyseur A préparé dans l'exemple 1 et préalablement calciné une heure sous air à 400 °C.

Le réacteur est ensuite balayé par un courant d'hydrogène
 15 sec à raison de cinquante litres d'hydrogène par litre de catalyseur et par heure, à une température de 50 °C et sous une pression de 0,2 MPa . Après quoi, on injecte à l'aide d'une pompe, un litre de solution contenant 0,2 mole/litre de $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ dans le normal heptane, à raison de 500 cm³/h et en recyclant l'effluent du réacteur.

20 Après huit heures de circulation, on arrête la pompe, on évacue le solvant et on sèche le solide sous hydrogène.

L'analyse effectuée sur le solide halogéné montre que celui-ci contient 11,7 % en poids de chlore, 0,34 % en poids de platine, 0,43 % en poids d'indium et 0,26 % en poids de manganèse.

25 Dans le réacteur tubulaire précédemment utilisé, on dispose en lit fixe, 50 cm³ du catalyseur ainsi préparé. Le réacteur étant maintenu sous circulation d'hydrogène à 150 °C et 2 MPa, on injecte une charge hydrocarbonée contenant 50 % en poids de normal pentane et

50 % en poids de normal hexane à laquelle on a ajouté 1000 ppm en poids de tétrachlorure de carbone. La charge est injectée à raison de deux litres par litre de catalyseur et par heure en maintenant un débit horaire d'hydrogène tel que le rapport hydrogène/hydrocarbures soit de 5 3 moles/mole.

L'analyse de l'effluent du réacteur montre que celui-ci a la composition suivante :

- isopentane : 28,6 % poids
- normal pentane : 21,4 % poids
- 10 - isohexanes : 43,8 % poids
- normal hexane : 6,2 % poids

de sorte que $iC_5/\Sigma C_5 = 57,2\%$ et $iC_6/\Sigma C_6 = 87,6\%$.

Exemple 6.

Cet exemple concerne l'emploi de catalyseurs selon l'invention pour les réactions d'isomérisation d'hydrocarbures aromatiques.

On prépare un catalyseur à base d'alumine renfermant 0,4 % de platine, 0,5 % d'indium, 0,3 % de manganèse et 10 % de fluor. Le catalyseur est préparé comme dans l'exemple 1 en utilisant l'acide fluorhydrique au lieu de l'acide chlorhydrique. Le catalyseur ainsi préparé est utilisé pour isomériser en paraxylène une charge de métaxylène : on opère à 430 °C, sous une pression de 1,2 MPa (poids de charge par poids de catalyseur et par heure : 5 ; rapport en moles hydrogène/hydrocarbures = 5).

On obtient une transformation en paraxylène correspondant à 25 95,4 % de l'équilibre thermodynamique avec un rendement en poids de xylènes de 99,9 %.

REVENDICATIONS.

- 1/ Catalyseur renfermant un support et, en poids par rapport au support, 0,05 à 0,6 % d'un métal noble de la famille du platine, 0,05 à 4 % d'indium, 0,005 à 3 % d'au moins un métal choisi parmi le manganèse, le molybdène et le technétium et 0,1 à 15 % d'un halogène.
- 2/ Catalyseur selon la revendication 1 renfermant, en poids par rapport au support, 0,1 à 0,5 % d'un métal noble de la famille du platine, 0,07 à 2,5 % d'indium et 0,07 à 2 % d'au moins un métal choisi parmi le manganèse et le technétium.
- 10 3/ Catalyseur selon la revendication 1 renfermant un support et en poids par rapport au support 0,1 à 0,5 % d'un métal noble de la famille du platine, 0,2 à 0,8 % d'indium et 0,2 à 0,5 % d'au moins un métal choisi parmi le manganèse et le technétium.
- 15 4/ Utilisation du catalyseur selon la revendication 1 dans un procédé de conversion d'hydrocarbures choisi parmi les réactions de reformage, de production d'hydrocarbures aromatiques, d'isomérisation des hydrocarbures paraffiniques et aromatiques, d'hydrocraquage, d'hydrodéalkylation et de déalkylation à la vapeur d'eau d'hydrocarbures aromatiques.
- 20 5/ Procédé selon la revendication 4 dans lequel on opère avec au moins un lit mobile de catalyseur.
- 6/ Utilisation du catalyseur selon la revendication 2 dans un procédé de reformage ou de production d'hydrocarbures aromatiques, à une température comprise entre 430 et 600 °C, sous une pression comprise entre 0,1 et 3,5 MPa.
- 25 7/ Utilisation du catalyseur selon la revendication 3 dans un procédé de reformage ou de production d'hydrocarbures aromatiques, à une température comprise entre 510 et 600 °C, sous une pression comprise entre 0,1 et 1,8 MPa avec une vitesse horaire comprise entre 1 et 10 volumes de charge liquide par volume de catalyseur, le rapport molaire hydrogène/hydrocarbures étant compris entre 5 et 20, le procédé consistant à faire circuler une charge formée d'hydrogène et d'hydrocarbures à

travers au moins deux zones de réaction disposées en série, chaque zone étant de type à lit mobile de catalyseur, ladite charge circulant successivement à travers chaque zone de réaction et le catalyseur circulant également successivement à travers chaque zone de

- 5 réaction en s'écoulant de haut en bas dans chacune d'elles, ledit catalyseur étant soutiré de chaque zone de réaction pour être envoyé dans la zone de réaction suivante, puis le catalyseur étant soutiré de la dernière zone de réaction traversée par la charge et envoyé dans une zone d'accumulation à partir de laquelle le catalyseur est
10 envoyé dans une zone de régénération, puis dans une zone de réduction, puis reintroduit progressivement dans la première zone de réaction traversée par la charge.

- 8/ Catalyseur selon la revendication 3, dans lequel le catalyseur renferme (a) un support d'alumine (b) du platine ou de l'iridium (c)
15 de l'indium et (d) du manganèse.

- 9/ Catalyseur selon la revendication 3, dans lequel le catalyseur renferme (a) un support d'alumine (b) du platine ou de l'iridium (c)
de l'indium et (d) du technétium.

- 10/ Procédé selon la revendication 6 dans lequel les conditions opéra-
toires sont choisies de manière à produire une essence d'indice
20 d'octane clair supérieur ou égal à 102.